

VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITION FOR VEHICLE TIRE TREAD

W 2 000/1
0 3 0 9 0 3 1

Publication number: JP2000109612

Also published as:

Publication date: 2000-04-18

 TR9901655 (A2)

Inventor: GARRO LUCIANO; SERRA ANTONIO

Applicant: PIRELLI PNEUMATICI SPA

Classification:

- international: B60C1/00; C08J3/24; C08K3/36; C08K5/36;
C08K5/548; C08L7/00; C08L9/00; C08L21/00;
C08L23/16; C08L23/26; B60C1/00; C08J3/24;
C08K3/00; C08K5/00; C08L7/00; C08L9/00;
C08L21/00; C08L23/00; (IPC1-7): C08L21/00;
B60C1/00; C08J3/24; C08K3/36; C08K5/548;
C08L23/16; C08L23/26

- European:

Application number: JP19990201516 19990715

Priority number(s): EP19980830431 19980715

Report a data error here

Abstract of JP2000109612

PROBLEM TO BE SOLVED: To profitably obtain a tread having a rolling resistance reduced with minimizing the problems in production accompanied by using a silica as a reinforcing filler, besides having a good wear resistance and a good wet-side-slip resistance. **SOLUTION:** A vulcanizable rubber compsn. for vehicle tire treads, contains (a) a base material of a crosslinkable, unsatd. chain polymer contg. 1-40 phr of an unsatd. chain modified polymer having at least one kind of a polar group; (b) 15-100 phr of a reinforcing filler of a silica having at least one kind of a surface hydroxyl group; (c) 0.5-5 pts.wt., based on 100 pts.wt. of the silica reinforcing filler, of at least one kind of a sulfur-contg., vulcanized network structure stabilizer; and (d) an effective amt. of at least one kind of vulcanizing agents.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51) Int. Cl. ⁷	識別番号	F i	テマコード (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 J 3/24		C 0 8 J 3/24	Z
C 0 8 K 3/38		C 0 8 K 3/38	
5/548		5/548	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L 外国語出願 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-201516	(71) 出願人	506164188 ビレリ・ブネウマティチ・ソチエタ・ベ ル・アツィオーニ イタリア共和国 20128 ミラノ、ヴィア ーレ・サルカ 222
(22) 出願日	平成11年7月15日 (1999.7.15)	(72) 発明者	ルチアーノ・ガルロ イタリア共和国ミラノ、イー20060 オル ナゴ、ヴィア・カッシーナ・ロッシーノ 25
(31) 優先権主張番号	9 8 8 3 0 4 3 1 : 7	(72) 発明者	アントニオ・セルラ イタリア共和国イー16138 ジェノヴァ、 イント 49、ヴィア・マントヴァ 59
(32) 優先日	平成10年7月15日 (1998.7.15)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(33) 優先権主張国	ヨーロッパ特許庁 (E P)		

(54) 【発明の名称】 車両タイヤトレッド用加硫可能なゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 補強充填剤としてのシリカの使用にともなう生産上の問題を最小限にしながら転がり抵抗を減らし、良好な耐摩耗性及び良好な湿潤滑り抵抗を有するトレッドを有利に得ることができる。

【解決手段】 (a) 1乃至40 phrの少なくとも一種の極性基を有する不飽和鎖式改質重合体を含有する架橋性不飽和鎖式重合体基材、(b) 1.5乃至100 phrの少なくとも一種の表面水酸基を有するシリカ系補強充填剤、(c) 前記シリカ系補強充填剤100重量部当り0.5乃至5重量部の少なくとも一種の硫黄含有加硫網状構造安定剤及び、(d) 有効量の少なくとも一種の加硫剤を含有してなる車両タイヤトレッド用加硫可能なゴム組成物に向けたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1乃至40phrの極性基を有する少なくとも一種の不飽和鎖式改質重合体を含有する架橋可能な不飽和鎖式重合体基材、(b) 15乃至100phrの表面水酸基を有するシリカ系補強充填剤、

(c) 前記シリカ系補強充填剤100重量部当り0.5乃至5重量部の少なくとも一種の硫黄含有加硫網状構造安定剤及び(d) 有効量の少なくとも一種の加硫剤を含有する車両タイヤ用トレッド用加硫可能なゴム組成物。

【請求項2】 該架橋性不飽和鎖式重合体基材が天然ゴム、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、随意に溶液または乳濁液として得たハロゲン化イソブレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン、スチレン-ブタジエン及びスチレン-ブタジエン-イソブレン三元共重合体；エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体；及びそれらの混合物よりなる群より選択される請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 該シリカ系補強充填剤が沈殿法により得られたものであり、80乃至200m²/gのBET表面積を有し、かつ平均表面水酸基数4乃至6基/nm²を有するものである請求項1記載のゴム組成物。



(mは1乃至6の整数；Rは1乃至4の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基または塩基原子)を有する硫黄含有シラン化合物である請求項6記載のゴム組成物。

【請求項8】 該少なくとも一種の加硫剤が硫黄または硫黄供与体を含有する請求項1記載のゴム組成物。

【請求項9】 該ゴム組成が、0乃至100phrの第二のカーボンブラック系補強充填剤を含有する請求項1記載のゴム組成物。

【請求項10】 該シリカ系及びカーボンブラック系補強充填剤の総量が30乃至120phrの範囲にある請求項1または請求項9いずれか記載のゴム組成物。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれかの加硫可能なゴム組成物を調製し加硫することにより得られる車両タイヤ用低転がり抵抗トレッド。

【請求項12】 カーカス(2)の外周に、外部に転がり表面(9a)を供えたトレッドを製造する工程及び加硫により該カーカス(2)を該トレッド(9)に結合する工程を含有し、該トレッド(9)が請求項1乃至10のいずれかの加硫可能なゴム組成物により形成して得たものであることを特徴とする車両用タイヤの製造方法。

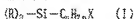
【請求項13】 外周のベルトストリップ(6)の周囲に配置し、外部に地面との接触に適した転がり表面(9a)を供え、重合体基材中に分散した少なくとも一種のシリカ系補強充填剤を含むトレッド(9)を有し、該トレッド(9)が請求項1乃至10のいずれかの加硫可能

【請求項4】 該改質重合体がエポキシ化不飽和鎖式重合体、極性基を有する不飽和鎖式重合体及びそれらの混合物からなる群より選択される請求項1記載のゴム組成物。

【請求項5】 該改質重合体の極性基数がシリカ系補強充填剤の表面水酸基数の1乃至20倍の範囲にある請求項1記載のゴム組成物。

【請求項6】 該硫黄含有加硫網状構造安定剤が硫黄含有シラン化合物、ジチオジモルホリン、ジチオカプロラクタムジスルフィド及びそれらの混合物からなる群より選択される請求項1記載のゴム組成物。

【請求項7】 該硫黄含有加硫網状構造安定剤が下記構造式(1)



式中Rは1乃至4の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基または塩基原子；nは1乃至6の整数；Xはメルカプト基またはS₂Yの基 (Yは(R)₂–Si–C₂H₅– (Rおよびnは上記と同じ) または次の官能基からなる群から選択される基。

【式1】



なゴム組成物により形成し加硫して得たものであることを特徴とする車両用タイヤ(1)。

【請求項14】 外周のベルトストリップ(6)の周囲に配置し、外部に地面との接触に適した転がり表面(9a)を供えたトレッド(9)を有するタイヤであって該タイヤトレッド(9)が請求項1乃至10のいずれかの加硫可能なゴム組成物を形成し加硫して得たものであることを特徴とするタイヤの転がり抵抗を減少させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、車両タイヤ用トレッドの製造において、好ましいが排他的使用ではなく、架橋性不飽和鎖式重合体基材を含有する種類の加硫可能なゴム組成物に関する。本発明はまた、前記ゴム組成物から得られるトレッドおよびタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】車両タイヤの製造分野で知られているごとく、到達すべきより困難な目的の一つは、いつもタイヤの転がり抵抗を減らすと同時に良好な耐摩耗性と湿潤路上での満足すべきスキッド(機滑り)抵抗を達成することである。

【0003】前記目的を達成する困難性は、一方のタイヤ転がり抵抗と他方の耐摩耗性およびウェットスキッド(湿潤機滑り)抵抗とが、タイヤトレッドの製造に使用されたゴム組成物中の従来の主としてカーボンブラックで

ある補強充填剤の量により正反対に影響されるという事実には本質的に由来している。タイヤの転がり抵抗を減らすためには、実際、ゴム組成物に使用したカーボンブラック系補強充填剤の量（例えば、ゴム組成物の重合体基剤100重量部に対して70重量部以下）を減らすことが望ましいものとなるが、そうすれば、タイヤの湿潤横滑り抵抗と耐摩耗性の両方の許容し得ない数値への低下が認められている。

【0004】カーボンブラックを主補強充填剤として含有するゴム組成物のこの限界をどうにかして克服するために、例えば、欧州特許出願EP0501227号に記載されているごとく、カーボンブラックをいわゆる“白色”充填剤、特にシリカで部分的に或いは完全に置き換えることを先行技術は提案している。

【0005】シリカ系補強充填剤により、有意に耐摩耗性および湿潤横滑り抵抗に影響を与えなくともタイヤの転がり抵抗を減らすことが可能となったが、その使用に欠点がないと言うわけではない。

【0006】この補強充填剤は、実際カーボンブラックの価格に比べてはるかに高価以上に、それ自体、タイヤの製造に使用したゴム組成物の重合体基剤に対して親和性が低く、シリカを化学的に重合体母材に結合させる適当なカップリング剤をそれ自体必要とする。

【0007】従来広く使用されているシリカカップリング剤はシラン系のもので、一般的には使用シリカ総重量に対し、8乃至10重量%を超える量で添加される。そこで、例えば、米国合衆国特許第5,227,425号には、重合体基剤を補強剤として多量のシリカとシラン系カップリング剤を混合して製造した低転がり抵抗を有するトレッド用ゴム組成物が記載されている。

【0008】同様に、欧州特許出願EP(A)0447066号には、シリカを重合体基剤に化学的に結合させる基本的成分をシラン系カップリング剤とする低転がり抵抗を有するトレッド用ゴム組成物が記載されている。更に、特開平7(90)123号公報には、シリカ系補強充填剤、シラン系カップリング剤及び天然ゴム、ブタジエン(スチレン共重合体およびゴム組成物全体のヒステリシスを増加させる機能を有するエポキシ化天然ゴムを含有する重合体基剤を含む低転がり抵抗、良好な耐摩耗性および良好な湿潤横滑り抵抗を有するトレッド用ゴム組成物が記載されている。

【0009】公知のことであるが、シリカカップリング剤としての上記量でのシランの使用にはいくつかの欠点がある。まず、シランは価格が高く、ゴム組成物の総原料に20%まで影響する。

【0010】次に、湿度が高すぎると、可能なシランの重合反応を引き起こすこの高価な材料を失うか或いはそれに含まれる硫黄と重合体鎖との可能な反応を引き起こし、続いてゴムの予備加硫が起り望ましくない粘度増加をもたらす得るので、ゴム組成物の温度をその種々の

製造工程においては非常に注意深く確認することが必要である。

【0011】シリカカップリング剤としてのシランの使用による前記欠点を克服するために、次いで提案されたのがいくつかの特定の用途にシリカと他の重合体基剤とのカップリング剤としてエポキシ化ポリイソブレンを使用するものである。

【0012】そこで、例えば欧州特許出願第0680998号には、特に気密タイヤカーカスの製造用ゴム組成物が記載されている。この種のゴム組成物にエポキシ化ポリイソブレンを使用するとシラン剤を使用しなくすむが、本出願人の見出したところによると、これをトレッドの製造に用いた場合、タイヤ性能、特に耐摩耗性および路面保持性能に関してこの種のゴム組成物は不満足な結果を示した。

【0013】【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の基礎となっている技術的課題は、一方において耐摩耗性及び湿潤横滑り抵抗を損なうことなくタイヤの転がり抵抗を減らし、他方において引用先行技術を参照して述べた欠点のない少なくともシリカ系補強充填剤を含有するトレッド用ゴム組成物を提供することである。

【0014】本発明によれば、驚くべきことであるが、ゴム組成物が予め定められた量の硫黄加硫剤構造安定剤を含有すれば、カップリング剤としてシランに代えて極性基を有する改質重合体を使用することにより前記の課題を全ての点で解決出来ることがわかった。

【0015】実際、本出願人の発見したことであるが、極性基含有改質重合体は従来のシラン系シリカカップリング剤に取って代わるものであるが、もしゴム組成物が少なくとも一種の加硫後に形成された三次元構造機構の安定化に適した薬剤を含有しさえすれば、弾性係数及び耐摩耗性に関しては、前記シラン系シリカカップリング剤をトレッド用ゴム組成物に使用可能である。

【0016】以下の記載及びそれに続く請求の範囲において、「硫黄含有安定剤」なる語は、特に重合体結晶の硫黄系架橋を形成するに適した統計的平均値で3以下の硫黄原子を含む安定剤を表示するために使用されている。

【0017】【課題を解決するための手段】従って、本発明は最初の面において以下の成分、すなわち

(a) 1乃至40phrの少なくとも一種の極性基を有する不飽和鎖式改質重合体を含有する架橋性不飽和鎖式重合体基剤、(b) 15乃至100phrの表面水酸基を有するシリカ系補強充填剤、(c) 該シリカ系補強充填剤100重量部当たり0.5乃至5重量部の少なくとも一種の硫黄含有加硫剤構造安定剤及び(d) 有効量の少なくとも一種の加硫剤を含有してなる車両タイヤトレッド用加硫可能なゴム組成物を提供する。

【0018】以下の記載及びそれに続く請求の範囲にお

いて、「架橋性不飽和鎖式重合体基材」なる語は、硫黄に基づく系で架橋（加硫）した結果エラストマー特有の全ての化学物理的及び機械的特性を帯びることのできる任意の天然または合成非架橋重合体または重合体混合物を表示するために使用されている。

【0019】同様に以下の記載及びそれに続く請求の範囲において、「架橋性不飽和鎖式重合体」なる語は、硫黄に基づく系で架橋（加硫）した結果エラストマー特有の全ての化学物理的及び機械的特性を帯びることのできる任意の天然または合成非架橋重合体を表示するために使用されている。

【0020】同様に以下の記載及びそれに続く請求の範囲において、「p h r」なる語は、該重合体基材 100 重量部当りのゴム組成物の各成分の重量部を表示するために使用されている。

【0021】好ましくは、本発明の重合体基材は共役ジエンおよびまたは脂肪族または芳香族ビニル単量体の重合により得た架橋性不飽和鎖式重合体または共重合体を含有する。

【0022】更に詳しくは、前記不飽和鎖式重合体または共重合体は、好ましくは、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリイソプレン；随意に溶液または乳濁液として得たハロゲン化イソプレン（ブタジエン共重合体、ブタジエン（アクリロニトリル、スチレン（ブタジエン及びスチレン）（ブタジエン（イソプレン三元共重合体）及びスチレン（プロピレン（ジエン三元共重合体）からなる群より選択される。

【0023】本発明によれば、かかる重合体は最終製品に付与される特性により個別に或いは混合物として使用し得る。本発明によれば、該重合体基材は、シリカを同重合体基材に結合させることのできる薬剤として少なくとも一種の極性基を有する架橋性不飽和鎖式改質重合体を含有する。

【0024】好ましくは、該極性基はモル 100 分率で 5乃至 50 重量部の範囲で存在し、ニトリル、カルボキシル、アクリル、エポキシ及びギンタン官能基及びそれらの組合せよりなる群より選択することができる。

【0025】更に好ましくは、極性基はモル 100 分率で 10乃至 30 重量部の範囲で存在し、かつゴム組成物に酸性度または塩基度特性を付与しないものである。極性基の数により改質重合体は、好ましくは $-SO_2$ (C) 乃至 $-CO_2$ (C) より好ましくは -4.0 (C) 乃至 -2.0 (C) の範囲の η_g （ガラス転移温度）を有する。

【0026】本発明によれば、該改質重合体は、エポキシ化不飽和鎖式重合体、特にエポキシ化天然ゴム（ENR）、極性基を有する不飽和鎖式重合体、特にニトリル（ブタジエンゴム（NBR）、ブタジエン（イソプレン（アクリロニトリル三元重合体（NIR）、カルボキシル化ニトリル（ブタジエンゴム（XNBR）、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルグラフト基を有する天然ゴム

及びそれらの混合物からなる群より選択することができる。

【0027】好ましくは、ゴム組成物に添加する改質重合体の量は、導入される官能性極性基の数シリカの表面水酸基の数の 1乃至 20 倍の範囲となるような量である。更に好ましくは、官能性極性基の数シリカの表面水酸基の数の 5乃至 15 倍の範囲の量である。

【0028】かかる相関関係に基づき、1乃至 40 phr、好ましくは 2乃至 30 phr、より好ましくは 4乃至 20 phr の改質重合体をゴム組成物に配合することが本発明の目的に有利である。

【0029】本発明によりタイヤの標準使用温度（40乃至 70 (C)）における低低が抵抗を得るためには、ゴム組成物は少なくとも一種の表面水酸基を有するシリカ系補強充填剤を含有する。

【0030】以下の記載及びそれに続く請求の範囲において、「シリカ系補強充填剤」なる語は、BET法により測定した表面積が 80乃至 220 m²/g の範囲、好ましくは 160乃至 180 m²/g の範囲にある二酸化珪素（シリカ）、シリケートまたはその混合物を基礎とする補強剤を表示するために使用されている。

【0031】更にシリカ系補強充填剤は、好ましくは沈澱法により得られたもので、かつ平均表面水酸基数 4乃至 6 の水酸基/nm²を有する。本発明によれば、15乃至 100 phr、好ましくは 30乃至 100 phr の範囲の量のシリカ系補強剤充填剤をゴム組成物に配合することが有利である。

【0032】実際、ゴム組成物がかかる量のシリカを含有する場合、機械的特性及び転がり抵抗の減少の点から、該組成物より得られるタイヤで最良の結果が得られている。

【0033】本発明によりトレッドの目的とする耐摩耗性特性を得るためには、ゴム組成物がシリカ 100 重量部当り 0.5乃至 5 重量部の少なくとも一種の硫黄含有加硫網状構造安定剤を含有する。

【0034】好ましい態様として、硫黄含有安定剤の量は、シリカ 100 重量部当り 1乃至 4 重量部の範囲にある。好ましくは、かかる硫黄含有加硫網状構造安定剤は硫黄含有シラン化合物、ジチオジモルホリン、ジチオカプロラクタムジスルフィド及びそれらの混合物からなる群より選択される。

【0035】好ましい態様として、該硫黄含有安定剤は下記の構造式 (I) を有する硫黄含有シラン化合物である。



式中 R は 1乃至 4 の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシル基または塩素原子； n は 1乃至 6 の整数； X はメルカプト基または式 $-SnY_n$ の基 [Y は (R)、(Si(C₆H₅))_n (R 及び n は上記定義と同じ) または以下の官能基

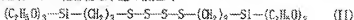
【0036】

【式2】



【0037】より選択された基1)

更に好ましくは、硫黄含有シラン化合物は下記の構造式



ゴム組成物はまた、有効量の少なくとも一種の加硫剤を、可能でありまた好ましくは適切な活性剤及び加硫促進剤とともに該ゴム組成物に添加配合することにより架橋性となる。

【0038】重合体基材が該好ましい架橋性不飽和鎖式重合体から選択される場合、最も有利に使用される加硫剤は、当業者に公知の促進剤及び活性剤をとまう硫黄または硫黄供与体である。

【0039】本発明の好ましい態様として、シリカ100重量部当たり1乃至3重量部、好ましくは2重量部の硫黄または硫黄供与体をゴム組成物に添加することが有利である。

【0040】加硫促進剤の中で好ましいものはステアリン酸亜鉛であり、亜鉛酸化物とステアリン酸をゴム組成物に添加し、その中で直接形成したものである。例えばゴム組成物の総重量を減らし、かつまたは望ましくない帯電蓄積を引き起こさないトレッドの適切な容量抵抗率を得るための特定の用途要件を満たすために、該ゴム組成物は第二の補強充填剤としてカーボンブラックを含有することができる。

【0041】本発明によれば、0乃至100 phr、好ましくは0乃至40 phrのこの第二のカーボンブラック系補強充填剤をゴム組成物に添加することが有利となりうる。

【0042】従って、本発明によれば、30乃至120 phr、好ましくは50乃至90 phr、より好ましくは60乃至85 phrの範囲の補強剤（シリカ及びカーボンブラック）の総量をゴム組成物に添加することが有利となりうる。

【0043】都合のよいことには、本発明のゴム組成物は必要な機械的及び加工的特性を付与するために必要な通常の非架橋性成分を含有する。かかる成分はそれ自体公知であり、可塑剤、加工助剤、抗酸化剤、老化遅延剤等から選択される。

【0044】更に、かかる成分の各々は、前記特性の最良値を得るために当業者が容易に決定しうる量及び割合で選択される。非限定的な表示のみによる本発明の好ましいゴム組成物を（phrにより表示した「部」）以下に示す。

【0045】

不飽和鎖式化合物	80	—	96
改質重合体	4	—	20
シリカ	30	—	70

(II)を有する。

網状構造安定剤	0.5	—	3
カーボンブラック	0	—	40
抗酸化剤	1	—	3
耐疲労剤	0.5	—	3
硫黄またはその供与体	1	—	3
促進剤及び活性剤	6	—	8
可塑剤	0	—	40

前記ゴム組成物は、詳細に記載しないが当業者に公知の極めて通常の混合操作により得ることができる。

【0046】本発明は別の面において、車両タイヤ用トレッド、特に前記の種類に加硫可能なゴム組成物を形成、加硫して得られる低転がり抵抗、良好な耐摩耗性、良好な湿潤橋滑り抵抗及び適切な容量抵抗率を有する擦り減ったタイヤを覆う予備成形したトレッドを提供する。

【0047】好ましくは、本発明のトレッドは、80乃至140°Cの温度で延伸、成形またはカレンダー圧延により得られる。本発明は更に別の面において、カーカスの外周に、転がり表面を外部に供えたトレッドを製造する工程及び該カーカスを該トレッドに加硫する工程を含有し、該トレッドが上記の種類に加硫可能なゴム組成物から得たものであることを特徴とする車両用タイヤの製造方法を提供する。

【0048】別の面において、本発明はまた、トレッドが減少した転がり抵抗、良好な耐摩耗性及び良好な湿潤橋滑り抵抗を示す車両用タイヤに関するものである。大変驚くべきことであり以下においてわかるであろうように、本発明のタイヤは、路上試験により、また先行技術により製造されたトレッドを有する以外は全く同一のタイヤと比較すると、コスト削減とともにゴム組成物の製造工程の簡便化及びより良い制御性とともにそれに匹敵するか或いは改良した結果を示している。

【0049】更に、本発明は、タイヤが上記の種類に加硫可能なゴム組成物を形成及び加硫することにより得たことを特徴とするタイヤの転がり抵抗を減少させる方法に関する。

【0050】

【発明の実施の形態】図1を見れば、タイヤ1は通常少なくとも一枚のカーカスプライドを有し、その対立する側の両端部は各々、タイヤの内周端に沿って画定されたビード4に組み入れられたビードワイヤ3の周りを外側に向けて曲げられており、タイヤ自体は車両のホイールリム5に係合している。カーカスプライド2の外周方向へ

の展開に沿って、織布またはゴムシートに縫り込んだ金線コードで出来た一以上のベルトストリップを適用する。

【0051】カーカスアライ2の外側の各対立面に、一対の側壁7をうけ、その各側壁はビード4からベルトストリップ6の対立端で固定されたいわゆるタイヤの「肩」域8まで延びている。

【0052】ベルトストリップ6上にトレッド9が外周方向に設けられ、その側壁は肩8で終わり、側壁7と結合している。該トレッド9は、地面と接触するように意図した外部転がりを表面9aを有し、そこには外周溝10を添付図面には表されていない横溝により横溝を設けることができる、外周溝は前記転がりを表面9aに沿って種々に分布した複数のトレッドブロック11を画定する。

【0053】上記タイヤ1は、それ自体通常の当業界公知の複数の製造工程を含む方法により製造することができる。更に詳しくは、かかる方法は、タイヤの異なる部品（カーカスアライ、ベルトストリップ、ビード、環材、側壁及びトレッド）に対応する数種の半製品を予備的にまた独立して製造する工程を含み、それらは好ましい組立機により互いに連続して組立られる。

【0054】続く加硫工程は前記半製品を溶着シートブロック、すなわちタイヤを形成する。明らかなことであるが、上記半製品の製造工程は、対応ゴム組成物の調製及び形成工程に先行される。

【0055】本発明のタイヤにおいて、トレッド9は上記の種類の加硫可能なゴム組成物を形成することにより製造する。非限定的表示としてのみあげる下記の実施例において、本発明のゴム組成物の数種の配合及び本発明のタイヤ並びに公知のタイヤについて行った数種の比較試験を次に示す。

【0056】

【実施例】実施例1.

（本発明）ポミニ（POMINI）社、11D型密閉式回転混練機（バンバリー）に下記の成分を順次加え、毎分約40回の速度で回転させた。

【0057】E-SBR：エマルジョン法で製造したステレン含量23.5重量%のブタジエン-スチレン共重合体、商品名「フレクセン」（Flexene）1500（エニケムエラストメリ（Enichem Elastomeri）社製）で市販入手可能

NBR：アクリルニトリル含量28（1重量%のアクリルニトリル-ブタジエン共重合体、商品名「ペルバン」（Perbunan）N284（バイエル（Bayer）社製）で市販入手可能

硫黄含有網状構造安定剤：カーボンブラック50%及びビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド50%を含有する固体組成物、商品名「X505」（デグサ（Degussa）社製）で市販入手可能

シリカ：BET表面積175m²/g、VN3型（デグサ（Degussa）社製）

カーボンブラック：ASTM N234型

老化遅延剤：「サントフレックス（SANTOFLEX）13」（モンサント（Monsanto）社製）として知られている「6PPD」

両液剪断：「ブルカノックス（VULCANOX）4020」

【バイエル（Bayer）社製】として知られている「TMQ」得られた組成物を湯室で冷却後下記のとおり成分とともにポミニ（POMINI）社製11D型密閉式回転混練機（バンバリー）に仕込み毎分40回の速度で回転させた。

【0058】硫黄及び加硫促進剤「ジフェニルグワニジンDPG（モンサント（Monsanto）社製）及び「サントキュア（SANTOCURE）CBS」（モンサント（Monsanto）社製）次いで加硫の早期開始を回避するため該組成物の温度を120℃以下に保つよう注意しながら加硫系を分散させるためにゴム組成物を均質混合に付した。

【0059】約4分後に、下記の表1に示す成分を有する加硫可能なゴム組成物を得た。

実施例2

（本発明）先行実施例1に記載の手順に従って、本発明の別の改質重合体を使用し、他の成分を同一とする第二のゴム組成物を調製した。

【0060】更に詳しくは、商品名「GNR25」（グトリージミントン（Guthrie Symington）社製）で市販入手可能な、エポキシ化度25%のエポキシ化天然ゴムを使用した。

【0061】得られたゴム組成物の成分を下記の表1に示す。

実施例3

（比較）それ自体公知の従来の手順に従って、極性基を有する改質重合体及び硫黄含有網状構造安定剤を除く以外は実施例1と同一のゴム組成物成分を配合して第一の比較ゴム組成物を調製した。このゴム組成物に使用したシラン化合物（X505（デグサ（Degussa）社製））はシリカカップリング剤としての唯一の機能を有するもので先行技術により教示された通常の多量（シリカに対し20重量%）で使用した。

【0062】得られたゴム組成物の成分を下記の表1に示す。

実施例4

（比較）それ自体公知の従来の手順に従って、シリカカップリング剤（X508）を除く以外は第一の比較ゴム組成物（実施例3）と同一成分を配合して第二の比較ゴム組成物を調製した。

【0063】得られたゴム組成物の成分を下記の表1に示す。

実施例5

（比較）それ自体公知の従来の手順に従って、シリカカップリング剤（X505）の量を減らした以外は第一の比

較ゴム組成物（実施例3）と同一成分を配合して第三の比較ゴム組成物を調製した。

【0064】得られたゴム組成物の成分を下記の表1に示す。

実施例 6

（比較）先行実施例1の記載に従って、改質重合体、特にエポキシ化天然ゴムENR 25及び硫黄含有加硫硫状構造安定剤を欧州特許出願第0680998号の教示に従って削除した以外は第一の比較ゴム組成物（実施例3）と同一の成分を配合して第四の比較ゴム組成物を調製した。

【0065】得られたゴム組成物の成分を下記の表1に示す。

実施例 7

（ゴム組成物の動的物性の測定）先行実施例1乃至6によるゴム組成物の各サンプルを、それ自体公知の方法及び装置を使用して170℃で10分間加熱し、次いでその動的物性を評価するために数回の試験を行った。

【0066】更に詳しくは、 $\tan \delta$ （値、

$$\tan \delta = E' / (E'' - E')$$

（式中 E' は損失弾性率（MPa）、 E'' は弾性率（MPa）を表す。）を以下に記載の実験方法により、インストロン（Instron）社製の市販入手可能な装置を使用して測定した。

【0067】上記パラメータ値は、長さ25mm、直径14mmの加硫ゴムの円筒試験片をもとの高さの25%の縦方向の変形を得るまで予備圧縮し、一定の温度（0℃または70℃）に保たれたものを毎秒10サイクルの周波数（10ヘルツ）でプレローディング下、高さの（3.50%の最大値を有する動的正弦波変形に付した。

【0068】本発明の目的のためには、 E' 、 E'' 及び $\tan \delta$ （の全記数値は上記方法により測定したものでありまた測定されるべきものであることを意図する。実施した試験結果を表2に報告する。表2は損失弾性率 E'' （MPa）及び弾性率 E' （MPa）の4回の試験で測定した平均値を示し、また温度0℃及び70℃における $\tan \delta$ （無次元）の4回の試験で測定した平均値を示す。

【0069】実施した試験に基づき、乾燥地面上のタイヤの挙動は、70℃で測定した損失弾性率 E'' 及び弾性率 E' の値が高ければ高い程よい結果となること、及びタイヤの湿潤滑り抵抗は、0℃で測定した $\tan \delta$ （値が高ければ高い程よい結果となること、転がり抵抗は、70℃で測定した $\tan \delta$ （値が低ければ低い程よい結果となること）を考慮すると、本発明（実施例1及び2）のゴム組成物が、比較ゴム組成物（実施例3乃至6）に対し、

（a）乾燥地面上の改良された挙動特性、（b）改良もしくは少なくとも許容される湿潤滑り特性及び（c）改良された転がり抵抗特性を達成していることを表2に報告されているデータ容易に推察される。

【0070】表2に示されたデータから、欧州特許出願

EP0680998号の教示に従って得た比較ゴム組成物（実施例6）は、耐摩耗性、転がり抵抗（70℃で測定した高い $\tan \delta$ （値）及びとりわけ乾燥地面上の挙動（70℃で観察した低い E' 及び E'' （値））について、それをトレッドの構成要素として使用するならば、許容されたい性能をもたらすであろうことも推察される。

【0071】実施例 8

（ゴム組成物の摩耗可能特性の測定）先行実施例1乃至6によるゴム組成物の各サンプルをそれ自体公知の方法及び装置により加熱し、次いでその摩耗特性を評価するために数回の試験を行った。

【0072】試験はJIN（ドイツ工業規格）53516に準拠して行なった。摩耗試験後、切削された素材の量（mm³）を各タイヤにつき測定した。すなわち、摩耗可能性試験値が高ければ高い程、試験したゴム組成物サンプルの耐摩耗性は低い。

【0073】実施した試験結果を下記の表3に示す。切削されたゴム組成物の容積をmm³で示す該表のデータを検討すると、本発明の組成物（実施例1及び2）の摩耗可能特性は、シランカップリング剤を多量に使用した比較ゴム組成物（実施例3）の摩耗可能特性に完全に匹敵するものであり、シランカップリング剤なしのゴム組成物（実施例4及び6）またはシランカップリング剤の量のみを減らしたゴム組成物（実施例5）に対しては、改良されたものであることが示されている。

【0074】従って本発明のゴム組成物は、車両タイヤのトレッドに要求される厳しい摩耗可能性要件を満足させるのに適している。

実施例 9

（路上挙動及び転がり抵抗）先行実施例2（本発明）及び実施例3（比較）に従って得たゴム組成物を使用して数種のトレッドを通常の装置で延伸して製造し、次いでそのトレッドを組み立て205/60-15のサイズのタイヤとした。

【0075】得られたタイヤを次にその路上挙動及び転がり抵抗を評価するために数種の標準試験に付した。

1. 路上挙動の評価

この評価は、該タイヤを車両ランシヤ（Lancia）K24 00型に装着しヴィズゾラ（Vizzola）の試験用トラックで行った。

【0076】試験実施中、先行実施例2のゴム組成物から得たタイヤの性能を先行実施例3のゴム組成物から得た従来の比較タイヤについて観察したタイヤの性能と比較した。

【0077】該タイヤは、異なるテストドライバーが試験し、後で、湿潤滑り挙動、乾燥地面挙動及び運転快適性の各々の判断パラメータにつきタイヤに0乃至10の等級付けをした。

【0078】2人のテストドライバーによる5回の試験で得た値の平均値として表した評価結果を下記の表4に

示す。同時に、ヴィッツェーラの試験用トラックで行った試験中、湿潤地面上のトラック走行時間(秒)を評価した。5回の異なる試験の平均値として表示したこのパラメータも同表4に示す。

【0079】この表から見られるように、本発明のタイヤ(実施例2)は、先行技術に従って製造したタイヤの性能と実質的に等しい性能を示している。

2. 転がり抵抗の評価

この評価は各タイヤにつき、ISO(国際標準化機構)規格8767、特に同第7.2.2項記載のいわゆる「トルク法」に準拠して、通常の実験室装置を使用して行った。

【0080】測定は、該ISO規格8767、第6.6.1項記載の「薄皮読み取り(Skin Reading)」法に準拠して寄生的損失を測定しながら毎時80kmの一定速度で行った。

【0081】実施例2のゴム組成物より得たタイヤを使用して測定した出力損失を実施例3のゴム組成物より得たタイヤを使用して測定した出力損失と比較した。荷重1000kg当たりのkgで表示したこの数値を下記の表4に示す。

【0082】該表に認められるように、本発明のタイヤ(実施例2)は、先行技術により製造したタイヤに対してより良い性能を示している。前記試験の全体より、乾燥または湿潤地面での路上挙動特性を使用者が感知し得ない程度減じた場合に対して、通常使用者が直ちに感知する快適性及び転がり抵抗の改良が本発明のゴム組成物に関して得られていることが認められる。

【0083】路上試験から得た結果の評価とともに、先

行技術のゴム組成物に対し、本発明で得られたゴム組成物のコスト削減並びに良好な道路保持性を確実にすることにより、平均的使用者は快適性及び摩耗特性に對しより敏感であるという事実も考慮すべきであろう。

【0084】実施例10.

(加硫特性) 先行実施例2乃至4のゴム組成物の各サンプルを試験してその加硫曲線を評価した。

【0085】更に詳しくは、特定の経時変形度を得るためにゴム組成物に適用したトルク値をモンサント(Monsanto)社製流動計により測定した。試験はASTM(アメリカ材料試験協会)規格D5289に準拠して170°Cの温度で実施した。

【0086】得られた曲線を図2に示す。示された曲線から、パラメータ α 、すなわち加硫完了時のゴム組成物に適用した最大トルク値を決定することができ、該パラメータ値は高ければ高い程、加硫の程度は高く、それとともにゴム組成物の機械的特性を決定することができる。

【0087】特に前記の図を参照すればわかるのであるが、実施例4の比較ゴム組成物は急速に最大トルク値に到達するが絶対値としては満足できるものではない。また実施例3の比較ゴム組成物は、最大トルク値の更に高い値に到達するが、かかる値に到達するためには著しく長い時間を要することがわかる。最後に、本発明のゴム組成物(実施例2)は、高い最大トルク値とそれに到達するには比較的短い時間であるということをも有利に兼ね備えている。

【0088】

【表1】

表 1

成分	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
EP-SBR	92.50	92.50	100	100	100	92.50
NBR	7.50	—	—	—	—	—
ENR 25	—	7.50	—	—	—	7.50
SiIca (SiO ₂)	35	35	35	35	35	35
X 605	2.40	2.40	7.00	—	2.40	—
カーボンブラック	30	30	30	30	30	30
抗酸化剤	3	3	3	3	3	3
微量分銅	1	1	1	1	1	1
可塑剤	5	5	5	5	5	5
減粘	1.50	1.50	1.00	1.00	1.50	1.50
促進剤 活性剤	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25

【0089】

【表2】

表 2

物性	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	
E'	0°C	18.234	18.38	15.40	11.46	14.03	11.79
E'	70°C	6.117	6.53	6.27	3.91	7.61	5.09
E''	0°C	5.875	4.69	6.26	4.60	6.18	5.03
E''	70°C	1.251	1.25	1.42	1.11	1.51	1.17
tan δ	0°C	0.444	0.344	0.406	0.402	0.440	0.427
tan δ	70°C	0.264	0.191	0.227	0.283	0.332	0.235

【0090】

【表3】

表 3

物性	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
摩耗可能性 DIN (mm ³)	103.4	99.9	100.3	200.0	116.0	112.2

【0091】

【表4】

表 4

道路挙動		実 施 例	
		2	3
湿潤地面	平均等級	8.1	8.9
乾燥性	平均等級	6.8	6.1
乾燥地面	平均等級	6	6.7
湿潤地面	平均時間 (秒)	105.3	106.2
転がり抵抗 (kg/1000kg 荷重)		10.04	10.45

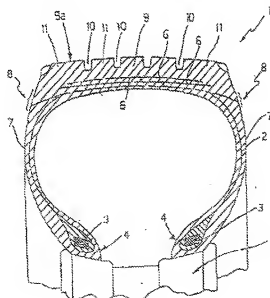
【図面の簡単な説明】

本発明の更なる特徴及び利点は、添付図面を参照して下記の非限定的な例示のみによる加硫可能なゴム組成物、トレッド及びタイヤのいくつかの例の記載により一層容易に明らかとなろう。図面において、

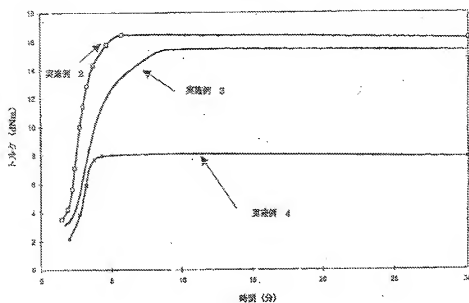
【図1】 本発明によるタイヤの一部切斷断面を示し、

【図2】 本発明によるゴム組成物及び二つの比較ゴム組成物の加硫曲線を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

CO8L 23/16

23/26

識別記号

FI

CO8L 23/16

23/26

(参考)